

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2006-507667

(P2006-507667A)

(43) 公表日 平成18年3月2日(2006.3.2)

(51) Int.CI.

H01L 21/3065 (2006.01)

F 1

H01L 21/302 104H

テーマコード(参考)

5FOO4

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願2004-537941 (P2004-537941)  
 (86) (22) 出願日 平成15年9月16日 (2003.9.16)  
 (85) 翻訳文提出日 平成17年3月17日 (2005.3.17)  
 (86) 國際出願番号 PCT/US2003/029275  
 (87) 國際公開番号 WO2004/027826  
 (87) 國際公開日 平成16年4月1日 (2004.4.1)  
 (31) 優先権主張番号 60/412,067  
 (32) 優先日 平成14年9月18日 (2002.9.18)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

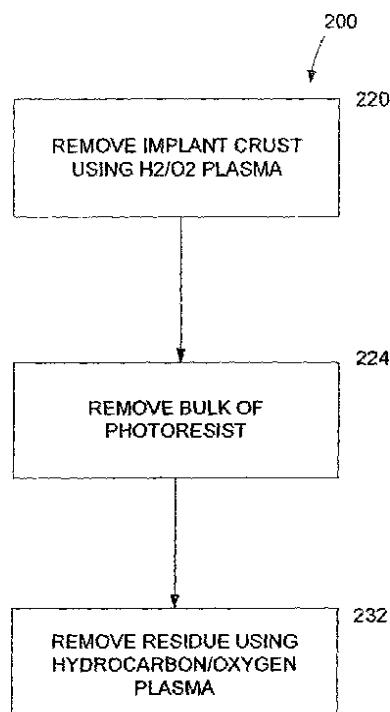
(71) 出願人 301057680  
 マットソン テクノロジイ インコーポレ  
 イテッド  
 アメリカ合衆国 94538 カリフォル  
 ニア州 フリーモント ベイサイド パー  
 クウェイ 47131  
 (74) 代理人 100077481  
 弁理士 谷 義一  
 (74) 代理人 100088915  
 弁理士 阿部 和夫  
 (72) 発明者 レネ ジョージ  
 アメリカ合衆国 95123 カリフォル  
 ニア州 サン ノゼ ジプシー モス プ  
 レイス 6022

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】材料を除去するためのシステムおよび方法

## (57) 【要約】

上述のように、本発明の実施形態は、処理対象物からイオン注入されたフォトレジストなどのプロセス材料クラストの除去を提供する。ハロゲンを含まないプラズマは、クラストがプラズマにかけられるように炭化水素ガスを酸素ガスと組合せて使用することにより発生させる。メタンを炭化水素ガスとして使用することができる。このプラズマは、下に在る未変性のフォトレジストおよびイオン注入に関連する残留物を除去するために使用してもよい。プラズマは同様に、純粋な水素ガスでよい水素を含有するガスを、酸素ガスと組合せて使用することにより発生させることができる。処理対象物を水素/酸素ベースのプラズマに曝露し、その後に炭化水素/酸素ベースのプラズマに曝露することを用いるいくつかの技法を使用する。



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも処理対象物からプロセス材料クラストを除去するために使用されるプラズマ反応器システムであって、

前記プラズマ反応器システムは、前記プロセス材料クラストが、前記プロセス材料クラストの除去に使用されるプラズマにかけられるように、炭化水素ガスを酸素ガスと組合せて使用することにより、内部でプラズマを発生させる処理チャンバを含み、

前記プラズマは、ハロゲンを少なくともほとんど含まないことを特徴とするプラズマ反応器システム。

**【請求項 2】**

少なくとも処理対象物からプロセス材料クラストを除去するために使用される方法であって、

前記プロセス材料クラストが、前記プロセス材料クラストの除去に使用されるプラズマにかけられるように、前記プラズマがハロゲンを少なくともほとんど含まないよう炭化水素ガスを酸素ガスと組合せて使用することにより、処理チャンバ内でプラズマを発生させるステップを含むことを特徴とする方法。

**【請求項 3】**

前記処理チャンバはプラズマチャンバであり、前記方法はプラズマ反応器システム内で実施されることを特徴とする請求項 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

少なくとも処理対象物からプロセス材料クラストを除去するために使用されるプラズマ反応器システムであって、

前記プロセス材料クラストが、前記プロセス材料クラストの除去に使用されるプラズマにかけられるように、ガス混合物全体が少なくとも 15 % の水素を含むように、水素を含有するガスを酸素ガスと組合せて使用することにより、実質的にハロゲンを含まないプラズマを内部で発生させる処理チャンバを含むことを特徴とするプラズマ反応器システム。

**【請求項 5】**

少なくとも処理対象物からプロセス材料クラストを除去するために使用される方法であって、

前記プロセス材料クラストが、前記プロセス材料クラストの除去に使用されるプラズマにかけられるように、前記プラズマが実質的にハロゲンを含まず、そしてガス混合物全体が少なくとも 15 % の水素を含むように、水素を含有するガスを酸素ガスと組合せて使用することにより、処理チャンバ内でプラズマを発生させるステップを含むことを特徴とする方法。

**【請求項 6】**

前記処理チャンバはプラズマチャンバであり、前記方法はプラズマ反応器システムで実施されることを特徴とする請求項 5 に記載の方法。

**【請求項 7】**

少なくとも処理対象物からプロセス材料クラストを除去するために使用されるプラズマ反応器システムであって、

前記プロセス材料クラストを、前記プロセス材料クラストの除去に使用されるプラズマにかけるために、前記プラズマ中に  $\text{CH}_2$  ラジカルと  $\text{CH}_3$  ラジカルの少なくとも一方が生成されるようにガスを酸素ガスと組合せて使用することによって、ハロゲンを含まないプラズマを内部で発生させる処理チャンバを含むことを特徴とするプラズマ反応器システム。

**【請求項 8】**

少なくとも処理対象物からプロセス材料クラストを除去するために使用される方法であって、

前記プラズマ中に  $\text{CH}_2$  ラジカルと  $\text{CH}_3$  ラジカルの少なくとも一方が生成されるように、また前記プロセス材料クラストが、前記プロセス材料クラストの除去に使用されるプ

10

20

30

40

50

ラズマにかけられるように、ガスを酸素ガスと組合せて使用することによって、プラズマチャンバ内にハロゲンを含まないプラズマを発生させるステップを含むことを特徴とする方法。

#### 【請求項 9】

少なくとも処理対象物からフォトレジスト層を除去するために使用されるプラズマ反応器システムであって、前記フォトレジスト層は、前記フォトレジストをイオン注入源に曝露することによって形成された最も外側のクラストを含むものであり、前記システムは内部で前記処理対象物が支持される処理チャンバと、

前記処理対象物表面の前記フォトレジスト層の最も内側部分が残るように、前記最も外側のクラストを第1のプラズマにかけて少なくとも前記最も外側のクラストの実質的な部分が除去されるように、水素ガスを酸素ガスと組合せて使用することにより第1のハロゲンを含まないプラズマを前記処理チャンバに導入するための第1の手段と、

前記処理対象物表面に残留物が残るように、前記フォトレジスト層の少なくとも前記最も内側部分の実質的な部分を除去するのに使用される第2の手段であって、前記残留物が、前記フォトレジスト層の前記最も外側のクラストと前記最も内側部分との少なくとも一方に関するものである第2の手段と、

炭化水素ガスを酸素ガスと組合せて使用して、第2のハロゲンを含まないプラズマを発生させ、前記残留物を前記第2のプラズマに曝露して前記残留物を前記処理対象物から除去するための第3の手段と  
を含むことを特徴とするプラズマ反応器システム。

#### 【請求項 10】

少なくとも処理対象物からフォトレジストを除去するために使用される方法であって、前記フォトレジスト層は、前記フォトレジストをイオン注入源に曝露することによって形成された最も外側のクラストを含むものであり、前記方法は

前記処理対象物を処理チャンバ内で支持するステップと、

水素ガスを酸素ガスと組合せて使用して、第1のハロゲンを含まないプラズマを生成し、前記処理チャンバ内の処理対象物の最も外側のクラストを前記第1のプラズマにかけて、前記処理対象物表面の前記フォトレジスト層の最も内側部分が残るように前記最も外側のクラストの少なくとも実質的な部分を除去するステップと、

前記処理対象物表面に残留物が残るように、前記フォトレジスト層の少なくとも前記最も内側層の実質的な部分を除去するステップであって、前記残留物が、前記フォトレジスト層の前記最も外側のクラストと前記最も内側部分との少なくとも一方に関するものであるステップと、

炭化水素ガスを酸素ガスと組合せて使用して、第2のハロゲンを含まないプラズマを発生させ、前記残留物を前記第2のプラズマに曝露して、前記処理対象物から前記残留物を除去するためのステップと  
を含むことを特徴とする方法。

#### 【請求項 11】

少なくとも処理対象物からフォトレジスト層を除去するのに使用されるプラズマ反応器システムであって、前記フォトレジスト層は、注入残留物がさらに形成されうるよう前に記フォトレジストをイオン注入源に曝露することによって形成された最も外側のクラストを含み、前記システムは

内部で前記処理対象物が支持される処理チャンバと、

前記フォトレジスト層における下に在る部分が、前記注入残留物の少なくとも一部と共に前記処理対象物表面に残るように、少なくとも前記最も外側のクラストを第1のプラズマにかけて少なくとも前記最も外側のクラストの一部が除去されるように、前記第1のプラズマが実質的にハロゲンを含まないよう水素ガスを酸素ガスと組合せて使用することにより、前記処理チャンバ内に第1のプラズマを導入するための第1の手段と、

第2のプラズマが実質的にハロゲンを含まないよう炭化水素ガスを酸素ガスと組合せて使用して、第2のプラズマを発生させ、前記フォトレジスト層における下に在る部分お

より前記注入残留物の任意の残留部分を前記第2のプラズマに曝露して、前記処理対象物から除去するための第2の手段と  
を含むことを特徴とするシステム。

【請求項12】

少なくとも処理対象物からフォトレジスト層を除去するために使用される方法であって、前記フォトレジスト層は、注入残留物がさらに形成できるように前記フォトレジストをイオン注入源に曝露することによって形成された最も外側のクラストを含み、前記方法は前記処理対象物を処理チャンバ内で支持するステップと、

前記フォトレジスト層における下に在る部分が、前記注入残留物の少なくとも一部と共に前記処理対象物表面に残るように、少なくとも前記最も外側のクラストを第1のプラズマにかけて少なくとも前記最も外側のクラストの一部が除去されるように、第1のプラズマが実質的にハロゲンを含まないよう水素ガスを酸素ガスと組合せて使用することにより、前記処理チャンバ内に第1のプラズマを導入するステップと、

第2のプラズマが実質的にハロゲンを含まないよう炭化水素ガスを酸素ガスと組合せて使用して第2のプラズマを発生させ、前記処理対象物から前記フォトレジスト層の最も内側部分および前記残された注入残留物を除去するために、前記フォトレジスト層において下に在る部分および前記注入残留物の任意の残留部分を前記第2のプラズマに曝露するステップと

を含むことを特徴とする方法。

【請求項13】

少なくとも処理対象物からプロセス残留物を除去するために使用されるプラズマ反応器システムであって、プロセス残留物は、少なくとも一部は前記処理対象物からイオン注入されたフォトレジストを除去した結果として前記処理対象物表面に形成され、前記システムは

前記プロセス残留物が前記プロセス残留物の除去に使用されるプラズマにかけられるように、炭化水素ガスを酸素ガスと組合せて使用することにより内部でプラズマを発生させる処理チャンバを含み、前記プラズマがハロゲンを少なくともほとんど含んでいないことを特徴とするシステム。

【請求項14】

少なくとも処理対象物からプロセス残留物を除去するのに使用される方法であって、プロセス残留物は、少なくとも一部は前記処理対象物からイオン注入されたフォトレジストを除去した結果として前記処理対象物表面に形成され、前記方法は

前記プロセス残留物が前記プロセス残留物の除去に使用されるプラズマにかけられるように、前記プラズマがハロゲンを少なくともほとんど含まないよう炭化水素ガスを酸素ガスと組合せて使用することによりプラズマチャンバ内でプラズマを発生させるステップを含むことを特徴とする方法。

【請求項15】

少なくとも処理対象物からプロセス残留物を除去するために使用されるプラズマ反応器システムであって、プロセス残留物は、少なくとも一部は前記処理対象物からイオン注入されたフォトレジストを除去した結果として前記処理対象物表面に形成され、前記システムは

前記プロセス残留物が前記プロセス残留物の除去に使用されるプラズマにかけられるように、ガス混合物全体が少なくとも15%の水素を含むように、水素を含有するガスを酸素ガスと組合せて使用することにより、実質的にハロゲンを含まないプラズマを内部で発生させる処理チャンバ

を含むことを特徴とするシステム。

【請求項16】

少なくとも処理対象物からプロセス残留物を除去するために使用される方法であって、プロセス残留物は、少なくとも一部は前記処理対象物からイオン注入されたフォトレジストを除去した結果として前記処理対象物表面に形成され、前記方法は

10

20

30

40

50

前記プロセス残留物が前記プロセス残留物の除去に使用されるプラズマにかけられるよう、前記プラズマが実質的にハロゲンを含まず、かつガス混合物全体が少なくとも15%の水素を含むように、水素を含有するガスを酸素ガスと組合せて使用することにより、プラズマチャンバ内でプラズマを発生させるステップを含むことを特徴とする方法。

**【請求項 17】**

前記方法はプラズマ反応器システムで実施されることを特徴とする請求項8、10、12、14、または16のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 18】**

前記処理対象物は半導体ウェハーであることを特徴とする請求項1、4、7、9、11、13、または15のいずれか一項に記載のシステム、あるいは請求項2、3、5、6、8、10、12、14、または16のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 19】**

前記炭化水素ガスは前記プラズマ中で低分子量ラジカルを生成することを特徴とする請求項1に記載のシステムあるいは請求項2または3に記載の方法。

**【請求項 20】**

前記低分子量ラジカルは約30未満の分子量を含むことを特徴とする請求項19に記載のシステムまたは方法。

**【請求項 21】**

前記ラジカルは、前記プラズマ中に、CH<sub>2</sub>ラジカルとCH<sub>3</sub>ラジカルの少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項19に記載のシステムまたは方法。

**【請求項 22】**

前記炭化水素ガスは、前記プラズマ中で、CH<sub>2</sub>ラジカルとCH<sub>3</sub>ラジカルの少なくとも一方を発生させることができることを特徴とする請求項19に記載のシステムまたは方法。

**【請求項 23】**

前記プロセス材料はフォトレジストであり、前記プロセス材料クラストは、前記処理対象物表面上の当初のフォトレジスト層のイオン注入によって形成されることを特徴とする請求項1に記載のシステムあるいは請求項2または3に記載の方法。

**【請求項 24】**

前記プロセス材料クラストは、前記当初のフォトレジスト層の未変性領域上に重なり、前記炭化水素ガスを酸素と組合せて使用することにより形成された前記プラズマは、前記フォトレジストの未変性領域を除去するのに使用されることを特徴とする請求項23に記載のシステムまたは方法。

**【請求項 25】**

前記プロセス材料クラストおよび前記当初のフォトレジスト層の前記未変性領域は、前記炭化水素ガスを酸素ガスと組合せて使用することにより形成された前記プラズマを使用して、同時に除去されることを特徴とする請求項24に記載のシステムまたは方法。

**【請求項 26】**

前記プラズマは、下流のプラズマ発生手段で発生することを特徴とする請求項25に記載のシステムまたは方法。

**【請求項 27】**

前記炭化水素ガスは、前記酸素ガスとの混合物全体の約15%から85%の範囲内にあることを特徴とする請求項1に記載のシステムあるいは請求項2または3に記載の方法。

**【請求項 28】**

前記炭化水素ガスはメタンであることを特徴とする請求項1に記載のシステムあるいは請求項2または3に記載の方法。

**【請求項 29】**

75%のメタンと25%の酸素がガス混合物全体を形成することを特徴とする請求項1に記載のシステムあるいは請求項2または3に記載の方法。

10

20

30

40

50

**【請求項 3 0】**

少なくとも 200W の電力レベルで前記プラズマに電力を誘導するための誘導コイルを含むことを特徴とする請求項 1 または 4 に記載のシステム。

**【請求項 3 1】**

少なくとも 500W の電力レベルで前記プラズマに電力を誘導するための誘導コイルを含むことを特徴とする請求項 1 または 4 に記載のシステム。

**【請求項 3 2】**

約 3000W の電力レベルで前記プラズマに電力を誘導するための誘導コイルを含むことを特徴とする請求項 1 または 4 に記載のシステム。

**【請求項 3 3】**

約 500 から 5000W の範囲の電力レベルで前記プラズマに電力を誘導するための誘導コイルを含むことを特徴とする請求項 1 または 4 に記載のシステム。

**【請求項 3 4】**

前記プラズマを発生させるための平行板反応器を含むことを特徴とする請求項 1 または 4 に記載のシステム。

**【請求項 3 5】**

前記プラズマを発生させるためのマイクロ波プラズマ源を含むことを特徴とする請求項 1 または 4 に記載のシステム。

**【請求項 3 6】**

前記処理チャンバは、約 0.5 から 15 Torr の範囲内で選択された圧力にあることを特徴とする請求項 1 または 4 に記載のシステム。 20

**【請求項 3 7】**

前記処理チャンバは約 3 Torr の圧力にあることを特徴とする請求項 1 または 4 に記載のシステム。

**【請求項 3 8】**

前記処理チャンバは約 1 Torr の圧力にあることを特徴とする請求項 1 または 4 に記載のシステム。

**【請求項 3 9】**

前記プロセス材料はフォトレジストであり、前記プロセス材料クラストは、前記処理対象物表面の当初のフォトレジスト層のイオン注入によって形成され、前記プラズマは前記プロセス材料に接触するように発生させることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載の方法。 30

**【請求項 4 0】**

前記プロセス材料クラストは前記当初のフォトレジスト層の未変性領域上に重なり、前記方法は、前記フォトレジストの未変性領域が除去されるよう前記プラズマを使用することを含むことを特徴とする請求項 3 9 に記載の方法。

**【請求項 4 1】**

前記プラズマを使用して、前記プロセス材料クラストおよび前記当初のフォトレジスト層の前記未変性領域を同時に除去することを含むことを特徴とする請求項 4 0 に記載の方法。 40

**【請求項 4 2】**

前記プラズマの下流での発生を含むことを特徴とする請求項 4 1 に記載の方法。

**【請求項 4 3】**

少なくとも 500W の電力レベルで前記プラズマに電力を誘導するステップを含むことを特徴とする請求項 2、3、5、または 6 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 4 4】**

約 500 から 5000W の範囲内の電力レベルで前記プラズマに電力を誘導するステップを含むことを特徴とする請求項 2、3、5、または 6 のいずれか一項に記載の方法。

**【請求項 4 5】**

約 0.5 から 15 torr の範囲内で選択された圧力で前記処理チャンバを加圧するス

50

テップを含むことを特徴とする請求項 2、3、5、または 6 のいずれか一項に記載の方法。  
。

【請求項 4 6】

約 3 torr の圧力で前記処理チャンバを加圧するステップを含むことを特徴とする請求項 2、3、5、または 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 7】

約 1 torr の圧力で前記処理チャンバを加圧するステップを含むことを特徴とする請求項 2、3、5、または 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 4 8】

前記水素を含有するガスは本質的に水素ガスからなることを特徴とする請求項 4 に記載のシステムあるいは請求項 5 または 6 に記載の方法。 10

【請求項 4 9】

前記水素ガスおよび前記酸素ガスのそれぞれは、少なくともガス混合物全体の約 2 分の 1 を構成することを特徴とする請求項 4 8 に記載のシステムまたは方法。

【請求項 5 0】

前記水素ガスは、前記ガス混合物全体に約 15 % から 85 % の範囲内で提供されることを特徴とする請求項 4 8 に記載のシステムまたは方法。

【請求項 5 1】

約 0.5 から 1.5 Torr の範囲内で選択された圧力で前記処理チャンバを加圧することを含むことを特徴とする請求項 4 8 に記載のシステムまたは方法。 20

【請求項 5 2】

前記プロセス材料はフォトレジストであり、前記プロセス材料クラストは、前記処理対象物表面の当初のフォトレジスト層のイオン注入によって形成されることを特徴とする、請求項 4 に記載のシステムあるいは請求項 5 または 6 に記載の方法。

【請求項 5 3】

前記プロセス材料は、前記当初のフォトレジスト層の未変性領域上に重なり、前記水素ガスを酸素と組合せて使用することにより形成された前記プラズマは、前記フォトレジストの未変性領域を除去するために使用されることを特徴とする請求項 5 2 に記載のシステムまたは方法。 30

【請求項 5 4】

前記プロセス材料クラストおよび前記当初のフォトレジスト層の前記未変性領域は、前記水素ガスを酸素ガスと組合せて形成された前記プラズマを使用して同時に除去されることを特徴とする請求項 5 3 に記載のシステムまたは方法。

【請求項 5 5】

前記水素を含有するガスは、前記酸素ガスとの混合物全体の約 15 % から 85 % の範囲内にあることを特徴とする請求項 4 に記載のシステムあるいは請求項 5 または 6 に記載の方法。

【請求項 5 6】

前記第 1 の手段は、前記フォトレジストにおける前記下に在る部分が前記最も外側のクラストの下に前もって堆積された未変性フォトレジスト領域に対応するよう、前記最も外側のクラストの少なくとも実質的な部分を除去し、前記第 2 の手段は前記フォトレジストにおける前記下に在る部分の実質的な部分を除去することを特徴とする請求項 1 1 に記載のシステムまたは請求項 1 2 に記載の方法。 40

【請求項 5 7】

前記水素を含有するガスは本質的に水素ガスからなることを特徴とする請求項 1 5 に記載のシステムまたは請求項 1 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、半導体およびフラットパネルディスプレイのデバイス処理を含んだ 50

デバイス処理に関し、より詳細には、少なくともイオン注入したフォトレジスト層を除去するためのシステムおよび方法に関する。開示は、フォトレジスト注入クラストの除去について記述する。

【背景技術】

【0002】

本出願は、その全体を参照により本明細書に援用する PHOTORESIST IMPANT CRUST REMOVAL という名称の、2002年9月18日に出願した米国仮特許出願第 60/412,067 号の優先権を主張するものである。

【0003】

デバイスの製造中は、様々な材料を基板上に積層し、一般にはシリコンウェハー又は板ガラス基板上に積層し、基板表面のある部分を機能的集積回路デバイスに変換する。例えば、剥き出しのシリコンウェハーをシリカ(酸化ケイ素又は酸化物)や窒化ケイ素、フォトレジストなどの材料でマスクして、別のプロセスステップ中に、ウェハー上の領域を保護することができる。ある特定の処理ステップの後、材料は、ウェハー表面から除去しなければならない。これらの材料には、注入される種をフォトレジスト中に打ち込む高い線量イオン注入にさらされた、フォトレジスト層を含めることができる。そのようなイオン注入フォトレジストは、本来のフォトレジストとは全く異なる特徴を示す。これらの種は、フォトレジストから水素を追い出すのに十分なエネルギーを提供するのでフォトレジストを変性させ、したがって侵入した深さまでの厚み全体において、その化学的性質および結合構造を変化させると理論付けられてきた。この変化した層の分析によれば、この層が、高レベルの架橋ならびに二重および三重結合した炭素原子も有することが示された。この変性したフォトレジスト表面層は、しばしば、注入クラストまたは単にクラストと呼ばれる。

【0004】

従来技術では、ドライプラズマ処理を使用して硬化したクラストを除去しようするために、多くのプロセスが開発された。これらの技法の中でより首尾良く行われたものは、プラズマ中でハロゲンを使用することによる特定の特徴を、共通して有する。一例として、四フッ化炭素 CF<sub>4</sub> がしばしば使用される。これら従来技術のいくつかは、低濃度の水素などプラズマ中のその他の成分が、注入されたクラストの除去に有効であり、またはその除去を助けることを示唆しているが、ハロゲンが、その役割を担う薬剤であると考えられる。しかし残念ながら、プラズマ中のハロゲン種はフォトレジストに対して選択的でなく、ウェハー上のアクティブデバイスおよび構造に損傷を与える可能性がある。

【0005】

ハロゲンを水素と共に使用しない 1 つの手法が記述されている(例えば、特許文献 1 参照。)(以下、「424 号特許」)。しかしこの特許は、例えば第 1 欄、第 50 ~ 57 行に記載されているように、問題ある不揮発性酸化物(例えば五酸化リン)が酸素の存在下で形成されると明示しているので、プラズマ中で酸素の使用と正反対の内容を教示している。注入クラストの除去を目的とする酸素の使用に対するこの教示と矛盾することなく、代わりに、「424 号特許」には、窒素を水素と組み合わせて使用することが教示されている(例えば、特許文献 1 参照。)(例えば、第 2 欄、第 38 ~ 39 行参照)。第 4 欄、第 25 ~ 26 行に記載されるように、わずか 3% という低い水素含量を 97% の窒素と共に使用することに注目することは、さらに興味あるものである。以下に明らかにされる理由で、この「424 号特許」の手法(例えば、特許文献 1 参照。)は、本発明の手法とは全く正反対のものと考えられる。

【0006】

水素を含有するプラズマを使用する別の従来技術が見られる(例えば、特許文献 2 参照。)(以下、「871 号特許」)。上記文献(例えば、特許文献 1 参照。)と同様に、この参考文献では、注入クラストを除去する間に前述の不揮発性酸化物が形成されるのを避けるため、酸素を含まないプラズマを使用する(第 1 欄、第 57 ~ 64 行参照)。さらに、注入クラストを除去した後に初めて、その下に在るバルク状のフォトレジストを除去する

10

20

30

30

40

50

目的で酸素による別のステップを用いる（例えば第2欄、第29～40行参照）。したがって、この文献（例えば、特許文献2参照。）は、上記文献（例えば、特許文献1参照。）が採用した手法と一致し、かつ以下にさらに述べるように、注入クラストの除去について本発明が採用する手法とは全く正反対の手法を使用する。

#### 【0007】

さらに、従来技術は、注入されたフォトレジストクラストおよびその下のフォトレジストを除去した後に残る可能性のある、残留物を除去する例も含む。以下にさらに述べるように、残留物は、スッパタリングされたケイ素または二酸化ケイ素（またはそこから基板が形成されるあらゆる材料）、炭素処理した材料、および注入された種の、残渣の一部または全てからなる。複数の注入された種を同時に存在させることができることを理解すべきである。この点に関し、上記文献（例えば、特許文献1参照。）は、湿式硝酸曝露または酸素プラズマを使用する手法を採用する。後者は、注入クラストを除去した後に初めて使用する（例えば、第4欄、第41～48行参照）。871号特許（例えば、特許文献2参照。）は、残留物の除去に関し、「424号特許（例えば、特許文献1参照。）の手法に極めて類似した手法を有する。

10

20

30

40

50

#### 【0008】

【特許文献1】米国特許第4861424号明細書

【特許文献2】米国特許第5628871号明細書

【特許文献3】米国特許第5534231号明細書

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0009】

本発明は、以下に述べるように、ハロゲンを使用しないが、さらに別の利点をもたらすシステムおよび方法を提供する。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0010】

以下により詳細に論じるように、本明細書には、処理対象物が入っている処理チャンバを有するプラズマ反応器システムと、少なくともその処理対象物からプロセス材料のクラストを除去するために使用される方法が開示されている。本発明の一つの態様では、プロセス材料が、少なくともプロセス材料のクラストの除去に使用されるプラズマにかけられるよう、炭化水素ガスを酸素ガスと組合せて使用することにより、ハロゲンを少なくともほとんど含まないプラズマを処理チャンバ内で発生させる。1つの態様では、メタンを炭化水素ガスとして使用する。別の態様では、プロセス材料がフォトレジストであり、プロセス材料のクラストは、処理対象物の表面の当初のフォトレジスト層のイオン注入によって形成される。さらに別の態様では、炭化水素／酸素プラズマを使用して、フォトレジスト層の未変性部分とイオン注入に関連する残留物との少なくとも1つを除去する。

#### 【0011】

本発明の別の態様では、プロセス材料のクラストがプロセス材料のクラストの除去に使用されるプラズマにかけられるように、水素を含有するガスと酸素ガスとを組合せて使用してガス混合物全体が少なくとも15%の水素を含むようにして、ハロゲンを少なくともほとんど含まないプラズマを処理チャンバ内で発生させる。一つの別の態様で、水素を含有するガスは、本質的に水素ガスからなる。別の態様で、水素ガスは、ガス混合物全体の約15%～85%の範囲で提供される。さらに別の態様で、水素ガスおよび酸素ガスのそれぞれは、ガス混合物全体の少なくともほぼ2分の1を構成する。さらに別の態様では、水素／酸素プラズマを使用して、フォトレジスト層の未変性部分とイオン注入に関連する残留物との少なくとも1つを除去する。

#### 【0012】

本発明のさらに別の態様では、プロセス材料のクラストをプロセス材料のクラストの除去に使用されるプラズマにかけるために、プラズマ中にCH<sub>2</sub>ラジカルおよびCH<sub>3</sub>ラジカルの少なくとも1つが生成されるように、あるガスを酸素ガスと組合せて使用すること

により、少なくとも概ねハロゲンを含まないプラズマを発生させる。

【0013】

本発明の継続的な態様では、処理対象物からフォトレジスト層を除去するのに使用されるプラズマ反応器システムおよび方法を提供する。フォトレジスト層は、フォトレジストをイオン注入源に曝露することによって形成された最も外側のクラストを含む。処理対象物は、処理チャンバ内において支持される。第1の少なくとも概ねハロゲンを含まないプラズマは、フォトレジスト層の最も内側部分が処理対象物の表面に残るよう最も外側のクラストの少なくとも実質的な部分を除去するために、処理チャンバ内の処理対象物の最も外側のクラストが第1のプラズマにかけられるように、水素ガスを酸素ガスと組合せて使用することにより発生させる。次いで処理対象物の表面の残留物が残るように、フォトレジスト層の最も内側部分の少なくとも実質的な部分を除去する。残留物は、フォトレジスト層の最も外側のクラストと最も内側部分との1つに関する。第2の少なくとも概ねハロゲンを含まないプラズマは、炭化水素ガスを酸素ガスと組合せて使用することにより発生させる。処理対象物を第2のプラズマに曝露して、処理対象物から残留物を除去する。

10

【0014】

本発明の別の態様では、少なくとも処理対象物からフォトレジスト層を除去するために、プラズマ反応器システムを使用する。フォトレジスト層は、残留物がさらに形成される可能性のある方法で、フォトレジストをイオン注入源に曝露することにより形成された最も外側のクラストを含む。処理対象物は、処理チャンバ内において支持される。第1のプラズマは、第1のプラズマがハロゲンを実質的に含まないように、かつ少なくとも最も外側のクラストが第1のプラズマにかけられ、それによって処理対象物上の下に在るフォトレジスト層部分と少なくとも残留物部分とが共に、処理対象物の表面に残った状態で最も外側のクラストの少なくとも一部が除去されるように、水素ガスを酸素ガスと組合せて使用することにより生成する。その後、第2のプラズマは、第2のプラズマがハロゲンを実質的に含まないように、かつ下にあるフォトレジスト層部分および注入残留物のあらゆる残りの部分が第2のプラズマに曝露されて処理対象物から除去されるように、炭化水素ガスを酸素ガスと組合せて使用することにより第2のプラズマを発生させる。

20

【0015】

本発明のさらに別の態様では、少なくとも処理対象物からプロセス残留物を除去するためにプラズマ反応器システムを使用するが、このプロセス残留物は、処理対象物からイオン注入されたフォトレジストを除去した結果、少なくとも部分的に、処理対象物の表面に形成されるものである。プラズマは、プロセス残留物がプロセス残留物の除去に使用されるプラズマにかけられるように、炭化水素ガスと酸素ガスとを組み合わせて使用してチャンバ内に発生させる。プラズマはハロゲンを少なくともほとんど含まない。

30

【0016】

本発明の別の態様では、少なくとも処理対象物からプロセス残留物を除去するためにプラズマ反応器システムを使用し、このプロセス残留物は、処理対象物からイオンを注入したフォトレジストを除去した結果、少なくとも部分的に、処理対象物の表面に形成されるものである。実質的にハロゲンを含まないプラズマは、プロセス残留物がプロセス残留物の除去に使用されるプラズマにかけられるように、ガス混合物全体が少なくとも15%の水素を含むように水素を含有するガスを酸素ガスと組合せて使用することにより、処理チャンバ内に発生させる。

40

【0017】

本発明は、以下の簡単に示す図面と併せて解釈される、以下の詳細な記述を参考することによって理解することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

図1は、本発明の例示的な実施形態で使用される誘導結合プラズマ反応器システム100を示す。処理される半導体ウェハー102が、処理チャンバ106内の支持体104上に配置されている。支持体104は、ウェハーを加熱し、または冷却して処理が行われる

50

ように、加熱または冷却システム（図示せず）によって加熱し、または冷却することができる。ガスは、このシステムから排気口 112 を通って排出される。支持体 104 は、スタンド（図示せず）上に置かれている。支持体 104 は、処理の向上のためウェハーに向かうイオンが加速されるように、RFバイアスに対して電気的に分離され、そして選択的に結合することができる（例えば、特許文献 3 参照。）。これらの図は、読者の解釈を容易にするために、縮尺が合っていないことに留意されたい。さらに、様々な図の全体を通して可能な場合はいつでも、同様の番号を同様の構成要素に付してある。

#### 【0019】

プラズマ発生チャンバ 114 は、処理チャンバ 106 の上方に位置している。例示を容易するために図示していないが、単一のチャンバに対して一つ以上のプラズマ源を容易に設けることができることに留意されたい。処理チャンバ 106 の上板 116 は、プラズマ発生チャンバの構成要素に共通の場を提供し、アルミニウムなどの導電性材料を含む。プラズマ発生チャンバの壁は、石英やアルミナなどの非導電性材料を使用して形成され、約 3 ~ 8 mm の厚さを有する。プラズマ発生チャンバの壁は、それらの基部が処理チャンバの上板 116 に固定されている。プラズマ発生チャンバの上蓋 118 は、アルミニウムまたは同様の導電性材料にすることができ、または発生チャンバの壁と同じ材料にすることができる。o-リング封止材 120 が、上蓋 118 とプラズマ発生チャンバの壁との間に圧縮されて、真空封止をもたらしている。ガス入口 122 が上蓋 118 を通して設けられ、それによってガスがプラズマ発生チャンバ 114 内に導入されるようになされている。誘導コイル 124 など、プラズマ発生チャンバに隣接するインダクタは、プラズマ発生チャンバ内に電力を供給する。例示的な実施形態で、誘導コイル 124 は、プラズマ発生チャンバを取り巻く 2 ~ 4 巻きの銅管の螺旋コイルである。異なるサイズ、巻き数、または円錐形やパンケーキ形などの異なる形状を持つその他のインダクタ構成を使用してもよい。誘導コイル 124 は、インピーダンス整合回路網または変圧器（図示せず）を通して無線周波（RF）源 126 に接続されている。誘導結合 RF 電力は、典型的な場合、産業用、科学用、医療用（ISM）標準周波数である 13.56、27.12、40.68 MHz、または 13.56 MHz ISM 標準周波数の他の整数倍のものが 1 つで反応器に供給されるが、1 ~ 100 MHz の任意の RF 周波数も使用可能と考えられる。通常、電力は、インピーダンス整合回路網を通してコイルに供給される。RF エネルギーは、典型的な場合、約 500 ~ 5,000 ワットの電力で誘導コイルに加えられる。本発明は、それを誘導結合プラズマ反応器と併せて使用するという文脈で述べてきたが、添付の特許請求の範囲内に含まれる状態で、任意の適切なプラズマ反応器または発生器を用いることができるこ<sup>10</sup>と理解されたい。プラズマ反応器の代替の形には、平行板反応器、ERC 反応器、およびマイクロ波反応器が含まれるが、これらに限定されない。

#### 【0020】

スプリットファラデー遮蔽 128 は、誘導コイル 124 とプラズマ発生チャンバ 114 との間に設けられている。スプリットファラデー遮蔽 128 の底は、処理チャンバの上板 116 上に置かれている。圧縮された o-リング封止材（図示せず）を使用して、プラズマ発生チャンバ 114 と処理チャンバの上板 116 との間に真空の封止をもたらす。

#### 【0021】

遮蔽 128 は接地されているので、コイルとプラズマとの間の容量結合が低下する。容量結合は低下するが、シールド内に形成されたスロット 134 を通して依然として若干の容量結合が存在する。また容量結合が低下すると、プラズマ電位の変調および荷電粒子による半導体ウェハーの衝撃が低下する。中性の活性化種は生成され続け、ウェハー表面から溢れ出る。しかし上述のように、本発明は、ウェハーに衝突する帯電イオンを加速させるために実施することができるが、損なわれる可能性のある非選択的な機械的衝撃力が付随することに留意しなければならない。

#### 【0022】

遮蔽内に形成されたスロットの数およびサイズは、容量結合のレベルが変化するように様々でよい。例示的な実施形態では、ファラデー遮蔽 128 が、そのシールドの長さに沿

10

20

30

40

50

って、典型的な場合には幅が約 1 cm 以下であり全体が「I」字形のスロット、すなわちスロットの拡張された開口末端部分 135 が形成されているスロットを画定する。これらの拡張された末端部分は、電場結合の増大を最小限に抑えながらコイル 124 からプラズマチャンバ 114 内のプラズマまでの磁場結合を高めるために含ませた。200 mm シリコンウェハーと共に使用される例示的な実施形態では、ファラデー遮蔽の直径が約 200 mm であり、典型的な場合、8 個以上のスロットが互いに均等に間隔を空けて設けられている。このソースの直径は 200 mm より大きくすることができ、典型的な場合にはより多くの数のスロットが可能になることに留意されたい。さらにこのソースのサイズは、一般に基板サイズと一致するよう設計されている（すなわち、300 mm 以上の次世代ウェハー、および例えばフラットパネルディスプレイシステムは、かなり大きいプラズマ源を使用することが考えられる）。本発明により実施されかつまだ記述していないイオン注入されたフォトトレジストクラストの除去が行われる限り、任意の適切なファラデー遮蔽を使用することができ、実際にはファラデー遮蔽が要件ではないことを理解されたい。しかし同時に、I 字形スロットファラデー遮蔽 128 は、不都合な電界効果を導入することなく磁場結合を高めるために、任意の誘導プラズマ反応器システムに有用と考えられることを理解されたい。さらに、長方形の末端部分は必要ではなく、この意図される結果が実現される限り、任意の適切な形状を利用することができる。本発明の実施例では、約 35 mm の高さ h と、互いに隣接する末端開口部分同士を分離する、約 12 mm の厚さ s、を有する末端開口部分 135 が形成される。

## 【0023】

さらに図 1 を参照すると、遮断弁を備えている MFC 1 および MFC 2 と付された 1 対の質量流量制御器を通して、ガスが導入される。本発明によれば、MFC 1 は、シャワーヘッド 120 を通して酸素 O<sub>2</sub> を導入するのに使用され、一方 MFC 2 は、例えばメタンなどの炭化水素ガスを導入するのに使用される。注入されたフォトトレジストクラストを持つウェハーは、メタンと酸素の混合物を使用してシステム 100 内でドライプラズマエッティングにかけた。より詳細には、注目に値する結果は、50% のメタンと 50% の酸素との混合物、ならびに 75% の CH<sub>4</sub> と 25% の O<sub>2</sub>、および 75% の O<sub>2</sub> と 25% の CH<sub>4</sub> とを使用して実験的に実証された。そのような数字は、これらのガスが典型的な場合には立方センチメートル毎分 (sccm) を測定することによって送出されるので、本出願全体を通してガスフローのパーセンテージとして与えられることに留意されたい。他のプロセスパラメータには、約 3,000 ワットの電力で誘導コイル 124 を作動させること、および処理チャンバ 106 内に約 3 torr の圧力を提供することが含まれる。従来技術のプロセスでは、典型的な場合、低い電力値および圧力値で作動させるが、これらの値を増大させることは必要ではない。この点に関し、新しいプロセスガス混合物を使用して従来技術の圧力値および電力値で実現可能な結果は、従来技術の結果に優る圧倒的な利点をもたらすと考えられる。さらに詳細に述べるように、増大させた圧力値および電力値を使用して実現される結果は、現況技術の注入されたフォトトレジストのクラスト除去技法に比べ、負けず劣らず注目に値すべきものである。これらのパラメータを使用して、試験ウェハー上の注入クラストを、毎分 2 ~ 8 ミクロンで除去した。さらに、試験ウェハーの処理後の検査では、残された残留物がほとんどまたは全くないことが明らかにされた。本発明は、CH<sub>2</sub> および / またはおそらくは CH<sub>3</sub> ラジカルなどの低分子量炭化水素ラジカルを形成することができる任意の炭化水素ガスを、有用であるとみなす。プラズマ中に導入されたときに低分子量ラジカル（約 30 未満の分子量を有するラジカル）を発生させることのできる任意の炭化水素ガス、すなわちメタン (CH<sub>4</sub>)、プロパン (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、エタン (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> または CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>)、アセチレン (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> または HC≡C)、アレンまたはプロパジエン (C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> または H<sub>2</sub>C=C=CH<sub>2</sub>)、ブタジエンまたはメチルアレン (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> または H<sub>2</sub>C=C=CHCH<sub>3</sub>)、ブタン (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> または CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)、ブテン (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> または CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)、シクロプロパン (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)、ジメチルアミン ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NH)、ジメチルエーテル ((CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O)、ジメチルプロパンまたはイソブタン (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> または (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>) などである。

10

20

30

40

50

$C_2CHCH_3$  )、エタン (  $C_2H_6$  または  $CH_3CH_3$  )、エチルアセチレン (  $C_4H_6$  または  $CH_3CCH_3$  )、エチレン (  $C_2H_4$  または  $H_2C=CH_2$  )、プロピレン または プロパン (  $C_3H_6$  または  $CH_3CH=CH_3$  )、メタノール (  $CH_3OH$  )、または 適切な炭化水素ガスの任意の重水素化形態を含むが、これらに限定されないガスが、有用と考えられる。そのような炭化水素ガスまたは重水素化形態は、混合物全体の 15% ~ 85% の範囲内にある。

#### 【0024】

炭化水素ガスを酸素ガスと組み合わせて使用することにより形成されたプラズマは、注入クラストの除去に限定されることを理解することが重要である。すなわち、このプラズマは、注入クラストだけではなく、その下に在るフォトレジストの未変性部分を除去するためにも用いることができる。さらに、この非常に有利なプラズマを使用して、処理対象物から残留物を除去することができる。この点に関し、このプラズマを使用する残留物除去は、注入クラストおよび未変性フォトレジストを除去するために用いることができるものと異なるプロセスに関係なく実施することができる。さらにこのプラズマは、注入クラスト、下に在るフォトレジスト、および残留物を処理対象物から除去するために非常に有利な一段階のプロセスに使用することができる。さらに、注入クラストおよびバルク、下に在りかつ未変性のフォトレジストの除去は、同時に実施できることが理解される。そのような同時除去には、例えば注入クラストを切り取るなどのメカニズムを含めることができる。そのような結果が得られるのは、イオン注入方向とほぼ平行なフォトレジストの側壁が、イオン注入方向にほぼ直角なフォトレジスト表面よりも薄い注入クラストを示すことになるからである。したがって、より薄い側壁は、下に在るフォトレジストをプラズマにより切り取るような方法で除去することができる。適切なプラズマは、注入クラストと下に在るバルクフォトレジストとの非常に有利に同時に除去を行うことになる。他の利点として、フォトレジスト層および上に在る注入クラストの除去は、下流のエッティングプロセスを使用することだけにより実証された。すなわち反応性イオンエッティング (RIE) ステップは、非常に有利な単一のステッププロセスにおいても必要ではなかった。この利点は、上述のような切り取り効果によるものと考えられる。

#### 【0025】

本発明の一つの態様では、水素を含有するガスとして、炭化水素ガスの代わりに水素ガス ( $H_2$ ) を使用する。図1を参照すると、MFC2によって、水素を反応容器内に導入することができる。水素ガスを酸素と組み合わせて使用することにより、同様の好ましい結果が実現された。ある有用な混合物は、50%の  $H_2$  と50%の  $O_2$  であることが分かった。さらに、この構成は、300mmウェハーを処理する場合、1 Torr の圧力で注入クラストを除去するのに使用したときに極めて効果的であることが分かったが、水素の含量が 15% ~ 85% では、約 0.5 ~ 4 Torr の圧力範囲が有用と考えられる。前と同様に、水素ガスを酸素ガスと組合せて使用することにより形成されたプラズマは、注入クラストの除去に限定されることはなく、(i) 注入クラスト、(ii) 下に在るフォトレジストの未変性部分、および(iii) 残留物を全体で単一のステップのプロセスで除去するのに用いることができると理解することが重要である。さらに、注入クラストおよびバルク、下に在る未変性のフォトレジストの除去は、上述のような水素ガスおよび酸素ガスから生成されたプラズマを使用して、同時に見えることが理解される。炭化水素 / 酸素プラズマのように、適切な水素 / 酸素プラズマは、注入クラストと下に在るバルクフォトレジストとを非常に有利に同時に除去することになり、これはさらに、単一ステップの下流での処理環境を可能にする。さらに炭化水素 / 酸素プラズマのように、水素 / 酸素プラズマは、処理対象物上の所定の位置に残留物を残した以前のプロセスステップとは無関係に、イオン注入フォトレジスト残留物の除去を対象とすることができる。

#### 【0026】

本発明は、プラズマ中のハロゲン (すなわちフッ素、塩素、臭素、およびヨウ素) の使用を避けることが望ましい。添付される特許請求の範囲は、記述目的で「ハロゲンを含まない (halogen free)」という文言を使用するが、この文言は、ハロゲン

10

20

30

40

50

が自然に生ずる場合を包含するものではなく、ハロゲンがプラズマを発生させるため意図的に混合物中に導入されていないと理解されたい。そのようなプラズマは、ハロゲンを少なくとも実際上ほとんど含まないとみなすことができる。上記論じたように、出願人は、ハロゲンやまたは高エネルギーイオンの使用によることなく、注入されたフォトレジストクラストを除去することができるいかなる効果的なプラズマ技法にも気付いていない。本発明は、ハロゲンラジカルがフォトレジストクラストに対して選択的ではないという理由で、ハロゲンの使用を避けようとするものである。言い換えれば、ハロゲン種は、例えば、そのようなことをする任意の与えられた機会に、フォトレジストの下に酸化物および/または回路構造を有する半導体ウェハーなどの処理対象物を攻撃することになり、それによって望ましくないエッチングおよび/または損傷が起こされる。この点に関し、従来技術には、ここに教示されるような炭化水素ガスおよび水素ガス [H<sub>2</sub>] の使用が、以下にすぐ述べるように、取るに足らないものまたは自明のものではないことを明らか示すある特定の教示が存在すると考えられる。

10

#### 【0027】

最初に、フォトレジストはそれ自体が、本来的に安定な重合された架橋炭化水素材料であると理解することが重要である。この点に関し、当業者は、添加された炭化水素は、さらに炭化水素材料上に簡単に堆積するか、または注入されたフォトレジストの表面をさらに重合させると思うため、当業者は炭化水素を含有するプラズマを避ける。具体的には、フォトレジストは CH<sub>2</sub> 鎮で形成される。メタン CH<sub>4</sub> は、2 個の水素原子を除去することで CH<sub>2</sub> に変換される。当業者なら、この反応がプラズマ中で容易に生じ、したがって生成された CH<sub>2</sub> がその後に堆積されると予想することができる。この理由のみで、従来技術は、炭化水素の使用を避けたと考えられる。しかし、以下にすぐ述べるように、従来技術が炭化水素の使用を避けたと考えられる別の理由がある。

20

#### 【0028】

上記に論じた事項から思い出されるように、従来技術は、効果的なフォトレジスト注入クラストの除去ならびに残留物の除去を目的に、ハロゲンラジカルを利用することを示す。当業者が炭化水素を含有するガスを使用しない別の説得力ある理由は、水素を含有するガス（当然ながら、水素ガスそのものも含む）がプラズマに供給されると、その水素がすぐに、プラズマからハロゲンラジカルを捕捉するという点にある。例えば、塩素が存在する場合は、HC1 が形成される。その後の作用は、存在する任意のハロゲン：HC1、HF、HB r、およびHI から酸を生成することである。これは、添加されるハロゲンのみの利用可能性を低下させる傾向がある。この結果は、従来技術に見られるような非常に低い水素濃度で許容され、さらにプロセスの有効性にも何らかの方法で寄与できるものであるが、当業者なら、より高いレベルの水素によって、ドライエッチングプロセスに害があるようなハロゲンの全てが有效地に除去されると想定することが可能と考えられる。この態度は、理解された重合作用を組合せると、本発明により解決されるように、誰かが、注入クラストを除去する問題を解決しようとするのを妨げたと考えられる。

30

#### 【0029】

本発明の使用によって実証された際立った効果は、特定の理由で前述の重合の問題を避けるように理論化される。具体的には、比較的高いパーセンテージの酸素が、プラズマ中に存在する CH<sub>2</sub> とフォトレジスト表面で結合し、それによって CH<sub>2</sub> 鎮を構築するプロセスが終了すると考えられる。すなわち、酸素原子を用いて CH<sub>2</sub> 鎮のいかなる形成も妨げるように、十分な量の酸素が存在する。例えば、HCHO が容易に生成される。この分子は、プラズマ環境で安定であり典型的な場合にはガス状の分子であるホルムアルデヒド（またはメタナール methanal）を含み、これは生成されると排気としてポンプ送出されるものである。したがって本発明は、導入された酸素の一部が炭化水素ガスによって消費されることを認識し、かつ受け入れるものである。

40

#### 【0030】

注入クラストの除去および残留物の除去が効果的である限り、本発明により実現される際立った結果は、少なくとも一部には、CH<sub>2</sub> および/またはおそらくは CH<sub>3</sub> ラジカル

50

の発生に起因すると考えられる。

**【0031】**

本発明は、水素を酸素と組合せ、混合物全体における水素が約15%から85%であるものを使用して、フォトレジスト注入クラストの効果的な除去を企図することを理解することが重要である。出願人は、そのような水素含量を利用するいかなる従来技術も知らない。有効性は、注入クラスト上の水素ラジカル基の作用を高めるために、上述のように、より高い電力をプラズマ中に誘導し、NH<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、またはそれらの重水素化形態などのその他の適切な水素を含有するガスをより高い圧力で添加することによって高めるべきである。

**【0032】**

前述の詳細事項に鑑み、本発明はさらに、以下にさらに述べるように、フォトレジスト注入クラストおよび残留物を除去する目的のために非常に有利な方法全体を認識する。

**【0033】**

次に図2～6に注目すると、図2には、本発明によりかつ図1のシステムを使用してフォトレジスト注入クラストを除去するために、一般に、参照符号200で示される方法全体が例示されている。図3および図4は、基板204（一部のみ示す）上に形成されたフォトレジストストライプ202から開始される、そのような注入されたフォトレジストの形成を協調的に例示する。図4では、フォトレジストストライプ202を、矢印を使用して示すイオン206に曝し、それによって、下に在る当初のフォトレジストの未変性部分212を取り囲む注入されたクラスト210を形成する。注入されたドーパントには、リン(P)およびホウ素(B)と共にヒ素(As)を含めることができるが、これらに限定されるものではない。注入するプロセスは、しばしば5～500KeVの範囲のエネルギーで行われる。注入する線量は、高い線量イオンの注入の場合、 $1.0 \times 10^{15}$ イオン/cm<sup>2</sup>より大きくすることができる。

**【0034】**

図4を参照すると、当初のレジスト層202は、イオン注入の結果、少なくとも3つの異なる方法（それらのいずれか1つまたはいずれかの組合せは、イオン注入後に行う）で変性させることができる。まず、レジストパターンの上層214と、それほど重要ではないが側壁216に、無機注入イオン種(As、P、B)を埋め込むことができる。注入種がフォトレジストに侵入するにつれ、それらの種はフォトレジストのポリマー構成を変化させ、フォトレジストを構成するポリマー鎖を架橋する。この架橋は、上層214および側壁216を炭化し、硬化させる。そのようなレジストの炭化は、レジスト変性の第2の方法として設計することができる。さらに、本来のレジスト層は、第3の方法で改変させることができる。注入された種が、レジストで覆われていない基板領域にぶつかると（図示せず）、これらの種は基板から原子をスパッタリングすることができる（通常、基板の上被膜はSiまたはSiO<sub>2</sub>である）。スパッタリングされた原子は側壁214表面に堆積し、またそれほど重要ではないが、レジストの上部にも堆積する。後者の2つの作用は、フォトレジストの外周の周りで厚くなったりエッジ217によって例示される。したがって、フォトレジストクラスト210は、これら3つの作用のいずれか1つまたはいずれかの組合せからなる。

**【0035】**

図2、4、および5を参照すると、方法200はステップ220から開始し、注入されたフォトレジスト202はクラスト210と共に、水素ガスおよび酸素ガスを使用して発生させたプラズマ222（図5に矢印で示す）にかけられる。上述のように、これら2種ガスを50%の比率で使用することができ、または水素含量が約15%～85%の範囲内にあるその他の適切な組合せを使用することができ、その処理圧力は約15Torrの上限まで実現することができるが、約0.5～4.0Torrである。上述のように、好ましい結果は約1Torrで実験的に実証された。H<sub>2</sub>およびO<sub>2</sub>プラズマ222に曝露した後、下に在るフォトレジスト212は、図5に示すように基板204上に残すべきである。しかし、その他の作用と同様に、注入クラストの一部の残留物は、以下にさらに述べ

10

20

30

40

50

るよう<sup>10</sup>に残留物を形成する可能性があることを理解されたい。

#### 【0036】

図5を参照すると、ステップ222で注入クラストを除去した後、ステップ224では、基板204上に残されている下のフォトレジスト212を除去する。任意の適切なプロセスをこの目的で用いることができる。考えられる周知のプロセスの例は、窒素および全體が約2%未満の水素を含んでもよいO<sub>2</sub>を含有するプロセスを含むが、これらに限定されない。

#### 【0037】

図6を参照すると、ステップ224の後、残留物230を基板204上に残すことができる。<sup>20</sup> 残留物の量および相対的な比率は、例示目的のため誇張されており、またこの図は、全ての図に当てはまるように縮尺が合っていないことに留意されたい。残留物は、(1)スパッタリングされたケイ素または酸化ケイ素(一酸化物または二酸化物あるいは基板を形成するあらゆる材料)、(2)炭化された材料、および(3)注入された種の残りからなるものでよい。すなわち、残留物230は、これら材料のいずれか1種または全てを含有してよい。この点に関し、「残留物」という用語は、イオン注入後に残るそのような形態全てを指すと考えられる。

#### 【0038】

ステップ232で、残留物230は、炭化水素ガスと酸素ガスとの混合物を使用して発生させたプラズマ234(図6中、矢印を使用して示す)を使用して除去する。上記に詳述したように、メタンガスを炭化水素ガスとして使用することができ、このメタンガス含量は約15%~85%の範囲内にある。さらに具体的に、50%メタンと50%酸素の混合物、ならびに75%CH<sub>4</sub>と25%O<sub>2</sub>との混合物、および75%O<sub>2</sub>と25%CH<sub>4</sub>との混合物が、効果的であることが実証された。約15 Torrまでに上限が許容されるが、約0.5~4.0 Torrの範囲内の処理圧力を使用することができる。具体的な例として、1 Torrおよび3 Torrの圧力が有用であることが分かった。ステップ232を含むこの方法全体は、プラズマがフォトレジストおよび残留物に選択的であり、それによって下に在る構造が変化しないので、非常に有利であると考えられる。

#### 【0039】

さらに図6を参照すると、非常に有利な代替の一つの実施形態では、ステップ222を、ステップ224なしでステップ232と続けて使用することができる。すなわち、水素/炭素プラズマを使用するステップ222は、主に注入クラストを除去するために用いることができる。その後、ステップ232は、炭化水素/酸素プラズマを使用して、主にバルクフォトレジストおよび注入残留物を除去するために用いることができる。当然ながら、どちらのプラズマを使用しても、上述のように注入クラストおよびバルクフォトレジストを同時に除去することを容易に引き起こすことができる。

#### 【0040】

図1および2を参照すると、流される水素ガスまたは炭化水素ガスのどちらかを選択する<sup>30</sup>ために、MFC1の上流にマニホールド構成(図示せず)を設けることができるることを理解すべきである。そのような構成は、この開示全体を保有する当業者によって容易に実現することができる。

#### 【0041】

本発明について既に詳述したように、次に、前に簡単に述べた従来技術との比較をいくつか示すことが適切である。やはり第'424号特許および第'871号特許はいずれも、イオン注入種の不揮発性酸化物残留物が形成され、そのような残留物はよく見ても除去するのが非常に難しいことが想定されるので、注入クラストを、酸素を含有するプラズマに曝露するという最も重要な問題を共有する。対照的に、本発明は、プラズマ形成のために酸素を水素または炭化水素ガスと組合せて使用することによって、際立ったプロセス結果をもたらした状態で、この想定を退けた。プロセスが完了すると、不揮発性酸化物の残留物の存在は、本発明をこの開示全体と矛盾することなく実施した場合、重要でないことが実験的に実証された。この非常に有利な結果をもたらす正確なメカニズムをさらに詳しそう。

く検討するが、どのような量の不揮発性酸化物の残留物が注入クラストから形成されようとも、実用的な目的で同時に除去されることが提案される。機能しているメカニズムとは無関係に、本発明は、フォトレジスト除去の分野、特にイオン注入されたクラストの場合、新しいパラダイムを示すと考えられる。

#### 【0042】

従来技術との別の比較として、酸素が不足している水素を含有するプラズマは、エッチング速度が遅くなると理解することが重要である。第'424号特許および第'871号特許は、第2ステップの除去プロセス、すなわち妥当な全エッチング速度を実現するために酸素を第2のステップで使用するプロセスを教示することが提案される。対照的に、本発明の酸素を含有するプラズマは、単一ステップのプロセスであっても、より良好な許容可能なエッチング速度をもたらすことが分かった。すなわち、炭化水素／酸素プラズマまたは水素／酸素プラズマは、注入クラストと、下に在るバルクフォトレジストと、残留物とを1つのステップで効果的に除去する。

#### 【0043】

上述のように、本発明の実施形態は、処理対象物から、イオン注入されたフォトレジストなどのプロセス材料クラストを除去することを備える。ハロゲンを含まないプラズマは、クラストがプラズマにかけられるように、炭化水素ガスを酸素ガスと組合せて使用することにより発生させる。メタンは炭化水素ガスとして使用することができる。このプラズマは、下に在る未変性のフォトレジストおよびイオン注入に関連する残留物を除去するために使用してもよい。このプラズマは同様に、純粋な水素ガスでよい水素を含有するガスを酸素ガスと組合せて使用することにより発生させることができる。炭化水素／酸素ガスベースのプラズマに曝露し、その後に、炭化水素／酸素ベースのプラズマに曝露する処理に用いるいくつかの技法を使用する。

#### 【0044】

前述の物理的な実施形態のそれぞれを、特定の方向性をそれぞれ有する様々な構成要素により例示してきたが、本発明は、様々な構成要素が広く様々な位置および相互方向に位置付けられた、様々な特定の構成を利用できることを理解すべきである。さらに、本明細書に記載される方法は、限定されることなくいくつかの方法で変更することができ、例えば、様々なステップの順序を並べ替え、修正し、組み替えることによって行うことができる。したがって、本明細書に開示される配置構成および関連する方法は、様々な異なる構成で提供することができ、限定されないいくつかの異なる方法で修正することができ、また本発明は、本発明の精神または範囲から逸脱することなく、多くのその他の特定の形態に具体化できることが明らかである。したがって、本発明の実施例および方法は、例示的であり、限定するものではないとみなされ、また本発明は、本明細書に詳述される事項に限定されず、少なくとも添付の特許請求の範囲内で修正することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0045】

【図1】本発明により使用される処理システムの立面概略図である。

【図2】処理対象物からイオン注入されたフォトレジスト層を除去するため、本発明により実施される非常に有利な方法全体の、一つの具体例を示す流れ図である。

【図3】フォトレジストをイオン注入種に曝露したときの注入クラストの形成を示す断面の立面概略図である。

【図4】フォトレジストをイオン注入種に曝露したときの注入クラストの形成を示す断面の立面概略図である。

【図5】イオン注入によって変化しない、下に在るフォトレジスト部分が残るような、本発明によるイオン注入クラストの除去を示す立面の断面概略図である。

【図6】本発明による、基板表面に残る残留物およびその除去を示す、立面概略図である。

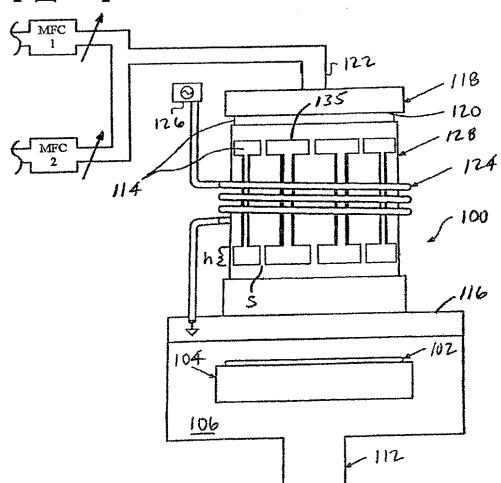
10

20

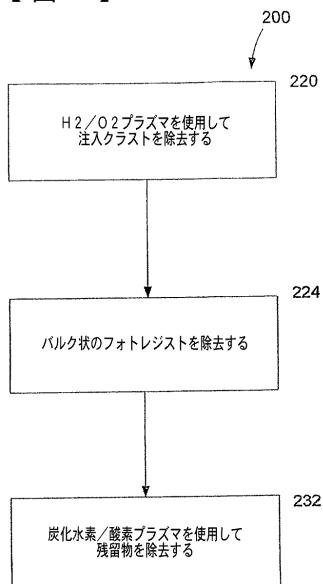
30

40

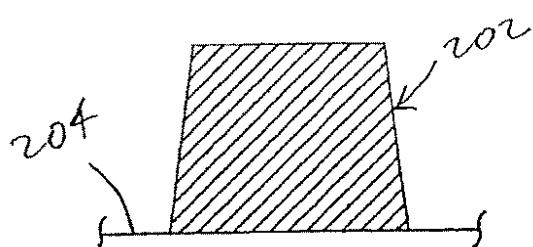
【図1】



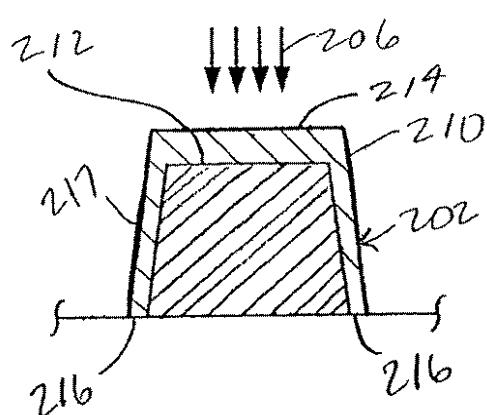
【図2】



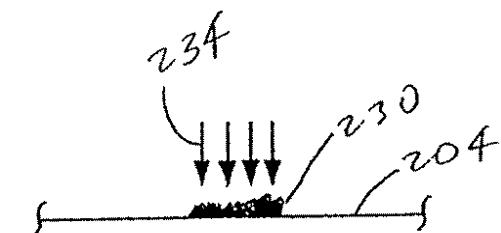
【図3】



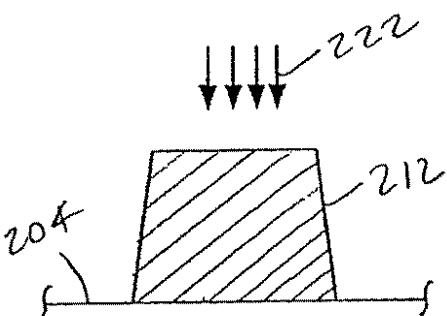
【図4】



【図6】



【図5】



## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US03/29275												
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC(7) : H01L 21/302; B44C 1/22 US CL : 438/706,725,726; 216/67 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 438/706,725,726; 216/67														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched														
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) Please See Continuation Sheet														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left;">Category *</th> <th style="text-align: left;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="text-align: left;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>US 2002/0110992 A1 (HQ) 15 August 2002 (15.08.2002), paragraphs 0038-0073</td> <td>1-3,7-8,18-22,27- 28,30-31,33- 34,36,38,43-45 and 47</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 5,770,100 A (FUKUYAMA et al.) 23 June 1998 (23.06.1998), columns 2-7 lines 47-35</td> <td>1-3,13-14,23-26,34-35 and 39-42</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>US 6,265,320 B1 (SHI et al.) 24 July 2001 (24.07.2001), columns 2-5 lines 30-20</td> <td>4-6,15-17,48-51 and 57</td> </tr> </tbody> </table>			Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	US 2002/0110992 A1 (HQ) 15 August 2002 (15.08.2002), paragraphs 0038-0073	1-3,7-8,18-22,27- 28,30-31,33- 34,36,38,43-45 and 47	X	US 5,770,100 A (FUKUYAMA et al.) 23 June 1998 (23.06.1998), columns 2-7 lines 47-35	1-3,13-14,23-26,34-35 and 39-42	X	US 6,265,320 B1 (SHI et al.) 24 July 2001 (24.07.2001), columns 2-5 lines 30-20	4-6,15-17,48-51 and 57
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	US 2002/0110992 A1 (HQ) 15 August 2002 (15.08.2002), paragraphs 0038-0073	1-3,7-8,18-22,27- 28,30-31,33- 34,36,38,43-45 and 47												
X	US 5,770,100 A (FUKUYAMA et al.) 23 June 1998 (23.06.1998), columns 2-7 lines 47-35	1-3,13-14,23-26,34-35 and 39-42												
X	US 6,265,320 B1 (SHI et al.) 24 July 2001 (24.07.2001), columns 2-5 lines 30-20	4-6,15-17,48-51 and 57												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
Date of the actual completion of the international search  11 August 2004 (11.08.2004)	Date of mailing of the international search report  12 NOV 2004													
Name and mailing address of the ISA/US  Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703) 305-3230	Authorized officer Carl Whitehead Jr.  Telephone No. (571) 272-1702 <small>Jean Prost Perdu</small>													

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

PCT/US03/29275

**BOX II. OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING**

This application contains claims directed to more than one species of the generic invention. These species are deemed to lack unity of invention because they are not so linked as to form a single general inventive concept under PCT Rule 13.1.

In order for more than one species to be examined, the appropriate additional examination fees must be paid. The species are as follows:

- Species I - appears to relate to Claims 1-3 and 18-47
- Species II - appears to relate to Claims 4-6, 18, 30-38 and 43-55
- Species III - appears to relate to Claims 7-8 and 17-18
- Species IV - appears to relate to Claims 9-10 and 17-18
- Species V - appears to relate to Claims 11-12, 17-18 and 56
- Species VI - appears to relate to Claims 13-14 and 17-18
- Species VII - appears to relate to Claims 15-18 and 57

The species listed above do not relate to a single general inventive concept under PCT Rule 13.1 because, under PCT Rule 13.2, the species lack the same or corresponding special technical features for the following reasons: Prior art US 2002/0110992 to Ho teaches a plasma generated using a hydrocarbon gas in combination with oxygen to remove process material from an object, wherein said plasma is halogen free, at least to an approximation.

**Continuation of B. FIELDS SEARCHED Item 3:**

EAST

search terms: hydrocarbon, oxygen, hydrogen, plasma, photoresist, implant

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IT,LU,MC,NL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ジョン ゼイジャック

アメリカ合衆国 95121 カリフォルニア州 サンノゼ アングマー コート 1137

(72)発明者 ダニエル ジェイ・デビン

アメリカ合衆国 95032 カリフォルニア州 ロスガトス ニューオール アベニュー 1  
08

(72)発明者 クレイグ ランフト

アメリカ合衆国 94536 カリフォルニア州 フレモント サマーウッド ドライブ 319

(72)発明者 アンドレアス カダバニッチ

アメリカ合衆国 94538 カリフォルニア州 フレモント サッター ドライブ 39311

F ターム(参考) 5F004 AA09 BA20 CA01 DA00 DA26 DA30 DB26 EA28 FA02